



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 264 647**

⑫ Número de solicitud: 200501555

⑬ Int. Cl.:
G01N 13/16 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **24.06.2005**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.2007**

Fecha de la concesión: **05.11.2007**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.12.2007**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.12.2007

⑲ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑳ Inventor/es: **García García, Ricardo y
Rodríguez Frutos, Tomás Raúl**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Método de utilización de un microscopio de fuerzas atómicas y microscopio.**

㉓ Resumen:

Método de utilización de un microscopio de fuerzas atómicas y microscopio.

El método que comprende realizar como mínimo una excitación bi-modal de una micropalanca (M), a disponer sobre una muestra, y analizar como mínimo la variación de la amplitud (A_i) de oscilación de una señal de salida ($A_i \cos(\omega_i t - \phi_i)$) representativa de la respuesta de dicha micropalanca (M) a la excitación de uno de sus modos naturales de vibración, para obtener información topográfica de dicha muestra, y la variación de la fase (ϕ_j) de una señal de salida ($A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$) representativa de la respuesta de dicha micropalanca (M) a la excitación de otro de sus modos naturales de vibración, para obtener información composicional de dicha muestra.

El microscopio se encuentra adaptado para ser utilizado según el método propuesto.

ES 2 264 647 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Método de utilización de un microscopio de fuerzas atómicas y microscopio.

5 Sector de la técnica

La presente invención concierne en general, en un primer aspecto, a un método de utilización de un microscopio de fuerzas atómicas (AFM) mediante la modulación de amplitud para analizar una muestra a escala nanométrica, y en particular a un método de utilización de dicho AFM mediante la excitación simultánea de varios modos normales de vibración de la micropalanca del mismo.

Un segundo aspecto de la presente invención concierne a un microscopio adaptado para aplicar el método propuesto por el primer aspecto de la invención.

15 Estado de la técnica anterior

En muy pocos años la microscopía de fuerzas (AFM) en sus modos dinámicos, y en particular en el modo de modulación de amplitud, se ha convertido en una de las técnicas más poderosas y versátiles para la caracterización a escala nanométrica de la topografía de una gran variedad de materiales como moléculas biológicas, polímeros, semiconductores, materiales cerámicos o moléculas orgánicas. Además, estos instrumentos pueden funcionar tanto en aire como en medios líquidos lo cual permite el seguimiento de procesos dinámicos, como el crecimiento cristalino o el estudio de interacciones biomoleculares en solución. Como consecuencia de su altísima resolución (lateral y vertical) y la robustez de su funcionamiento, los microscopios de fuerzas se han incorporado tanto en laboratorios de investigación como en los departamentos de innovación y caracterización de sectores tecnológicos como el desarrollo de polímeros o circuitos integrados, por citar dos ejemplos. El potencial de las microscopías de AFM tanto en investigación básica como en sus aplicaciones tecnológicas se extendería notablemente si la alta resolución espacial viniese acompañada de la capacidad para medir otras propiedades físicas o químicas de la superficie como la composición química o propiedades mecánicas. Sin embargo, la capacidad para obtener contraste composicional o mecánico mediante los modos dinámicos de AFM ha sido inferior y no tan directa como las medidas topográficas.

El modo de AFM más extendido se conoce como AFM en el modo de modulación de amplitud (*amplitude modulation AFM*, su nombre comercial más extendido es *tapping mode AFM*) consiste en la excitación de la micropalanca a la frecuencia de resonancia (fundamental) y en establecer un sistema de realimentación basado en el seguimiento de la amplitud de la oscilación.

Desde 1993 diversos esquemas han sido propuestos para combinar topografía y contraste composicional mediante los modos dinámicos del AFM. El más destacado ha consistido en la medida del desfase existente entre la señal de oscilación y la fuerza excitadora. La medida del desfase se realiza conjunta y simultáneamente con la medida de la amplitud. En este caso la fase ha sido propuesta para obtener información sobre variaciones composicionales (*D. Chernoff, Proc. Microscopy and Micronalysis, New York 1996; J. Tamayo and R. García, Appl. Phys. Lett. 71, 2394 (1997); J.P. Cleveland et al. Appl. Phys. Lett. 72, 2613 (1998); G. Bar et al. Langmuir 14, 7343 (1998)*). Estas medidas han permitido obtener imágenes donde se visualizan los diversos componentes de materiales poliméricos, semiconductores o compuestos orgánicos. Sin embargo, diversos trabajos han demostrado que la señal de fase correspondiente a la oscilación está gobernada por la energía inelástica disipada entre la punta y la muestra. Esto implica que distintas combinaciones de procesos inelásticos y propiedades elásticas del material pueden dar lugar al mismo desfase, con lo cual el desfase del primer armónico no nos proporciona información cuantitativa sobre las propiedades del material (*Tamayo, García Applied Phys. Letters 73, 2926 (1998)*). Por otra parte, ha sido demostrado que la señal de fase también incluye una componente topográfica con lo cual se hace mucho más difícil la separación entre información topográfica y composicional (*M. Stark et al. Biophys. J. 80, 3009 (2001)*).

Recientemente han sido propuestos otros métodos para combinar información topográfica con información química como la patente (*P. Hinterdorfer, J. Nelson, US Patent Application US-A-20040129064*), sin embargo este tipo de esquemas sólo son aplicables para medir interacciones específicas entre moléculas biológicas, lo cual restringe considerablemente el rango de aplicación del método.

Varios factores pueden contribuir a explicar las limitaciones actuales de la microscopía de fuerzas para obtener información más allá de la topografía. Entre ellas, destaca la consideración de la micropalanca del AFM como un sistema mecánico monomodal, es decir, se considera a la micropalanca como un sistema mecánico caracterizado por una sola frecuencia de resonancia (la fundamental). Consecuentemente, la excitación se realiza a frecuencias próximas a las de resonancia. Sin embargo, una micropalanca posee varios modos de vibración, todos ellos a frecuencias superiores a la fundamental. Por ejemplo, para una palanca en forma de prisma rectangular y con densidad uniforme, la relación entre frecuencias es $\nu_0, 6.39\nu_0, 17.9\nu_0, \dots$. Las contribuciones de los modos superiores a la amplitud de oscilación en microscopía de fuerzas son bastante pequeñas pero, sin embargo, apreciables en algunas situaciones experimentales (*R. Hillenbrand et al. Appl. Phys. Lett. 76, 3478 (2000); Stark T.R. Rodriguez, R. García, Appl. Phys. Lett. 80, 1646 (2002)*).

Explicación de la invención

La presente invención concierne, en un primer aspecto, a un método de utilización de un microscopio de fuerzas atómicas (AFM) mediante modulación de amplitud, del tipo que comprende, según técnica en sí conocida, excitar un modo natural de vibración de una micropalanca de dicho microscopio, dispuesta sobre una muestra a examinar, y analizar la variación de la amplitud de oscilación de una señal de salida representativa de la respuesta de dicha micropalanca a dicha excitación (en general la respuesta de la punta de dicha micropalanca), para obtener información topográfica de dicha muestra.

El método propuesto por el primer aspecto de la presente invención comprende excitar adicionalmente al menos otro modo natural de vibración de dicha micropalanca, preferentemente de manera simultánea, a la excitación de dicho modo natural, y analizar al menos la variación de la fase de una señal de salida representativa de la respuesta de dicha micropalanca a dicha excitación adicional (en general la respuesta de la punta de dicha micropalanca), para obtener información composicional de dicha muestra.

En general dicha excitación adicional utilizada para obtener dicha información composicional de dicha muestra se lleva a cabo mediante una señal de excitación de una frecuencia superior a la frecuencia de una señal de excitación utilizada para obtener dicha información topográfica.

Para un ejemplo de realización el método comprende realizar dichas excitaciones, que son al menos dos, de dichos modos naturales de vibración de la micropalanca mediante una única señal de excitación compuesta por la suma de dichas dos señales de excitación, y posteriormente descomponer una señal de salida representativa de la respuesta de dicha micropalanca a dicha excitación mediante dicha señal de excitación compuesta, separando las partes de la señal que corresponden a la respuesta frente a cada una de dichas excitaciones, que son al menos dos, las cuales son posteriormente sometidas a los mencionados análisis de variación de su amplitud y/o fase.

Para un ejemplo de realización preferida dichos modos naturales corresponden a los dos primeros modos naturales de dicha micropalanca, aunque para otros ejemplos de realización corresponden a cualquier par de modos naturales de vibración de la micropalanca, consecutivos (como por ejemplo el primero y el segundo o el tercero y el cuarto) o no consecutivos (como por ejemplo el primero y el tercero).

Para otro ejemplo de realización el método propuesto comprende realizar al menos una tercera excitación consistente en excitar otro modo natural de vibración de dicha micropalanca, de manera simultánea con el resto de excitaciones, y analizar la variación de la amplitud y/o la fase de una señal de salida representativa de la respuesta de dicha micropalanca a dicha tercera excitación para obtener información topográfica y/o composicional de dicha muestra.

Para otros ejemplos de realización el método comprende excitar más de dos o tres modos naturales de la micropalanca, asumiendo en definitiva la presente invención, en su primer aspecto, el carácter multimodal de la micropalanca.

Mediante dicha excitación múltiple simultánea de varios modos normales de vibración de la micropalanca se consigue disponer de forma simultánea de tantos canales para investigar las propiedades a escala nanométrica de la muestra como frecuencias de excitación. Tal como se ha apuntado arriba, para el método propuesto el canal determinado por la frecuencia más baja se emplea para formar una imagen de la topografía de la muestra mientras que los canales de frecuencias más elevadas se emplean para formar una(s) imagen(es) y/o medir las propiedades físicas y/o químicas de la muestra. Las simulaciones teóricas que se acompañan muestran que el método propuesto puede detectar fuerzas de 1 pN, esto es, aproximadamente dos órdenes de magnitud más pequeñas que los instrumentos de microscopía de fuerzas en modo de modulación de amplitud más avanzados.

La presente invención concierne, en un segundo aspecto, a un microscopio de fuerzas adaptado para aplicar el método propuesto, es decir a un microscopio de fuerzas atómicas adaptado para llevar a cabo una excitación multimodal de una micropalanca y analizar los efectos que dicha excitación produce en dicha micropalanca (en general su punta) al interactuar con la muestra sin contactar mecánicamente con ella.

Breve descripción de los dibujos

Las anteriores y otras características se comprenderán mejor a partir de la siguiente descripción detallada de unos ejemplos de realización con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es una gráfica que representa la variación de la amplitud de la oscilación de la micropalanca, al ser excitada en un segundo modo natural, frente a la amplitud total de la micropalanca para unos datos de simulación de un ejemplo de realización,

La Figura 2 es una gráfica que representa la variación del desfase de la oscilación de la micropalanca, al ser excitada en un primer modo natural, frente a la amplitud total de la micropalanca para unos datos de simulación de un ejemplo de realización, para distintos materiales,

La Figura 3 es una gráfica que representa la variación del desfase de la oscilación de la micropalanca, al ser excitada en dicho segundo modo natural, frente a la amplitud total de la micropalanca para unos datos de simulación del mismo ejemplo de realización de la Fig. 2, para distintos materiales,

La Figura 4 es una porción ampliada de la gráfica de la Fig. 3,

La Figura 5 es un esquema representativo del método y el microscopio propuestos, para un ejemplo de realización, y

La Figura 6 muestra a nivel de bloques el microscopio propuesto según el segundo aspecto de la presente invención y algunas etapas del método propuesto por, el primer aspecto, para un ejemplo de realización.

Descripción detallada de unos ejemplos de realización

Se han llevado a cabo una serie de simulaciones y ensayos experimentales con el fin de demostrar la bondad del método y el microscopio propuestos, que entre otros han ofrecido una serie de datos que se encuentran representados mediante las gráficas ilustradas por las figuras 1 a 4.

A continuación se explican una serie de conceptos y expresiones matemáticas en los que se han basado las mencionadas simulaciones, que explican el comportamiento del microscopio propuesto, en concreto de la micropalanca M (ver Figs. 5 y 6), así como del método de utilización del mismo.

En la presente memoria descriptiva se describe el caso *bi-modal*, es decir cuando se excitan simultáneamente dos modos de vibración, que podrán ser el primero y el segundo, el primero y el tercero y así sucesivamente o el segundo y el tercero, etcétera y todas las posibles combinaciones entre ellos. La generalización al caso multimodal se infiere directamente de lo escrito a continuación. En cualquier caso en lo que sigue el modo natural de frecuencia inferior se indica como *i* y el de frecuencia superior como *j*.

Para llevar a cabo la presente invención se ha asumido el carácter multimodal de la micropalanca M y la consideración de que el factor de calidad efectivo aumenta con los modos superiores, $Q_i > Q_j$ si $i > j$ como se ve en la expresión:

$$Q_j = \frac{\omega_j}{\frac{a_0}{\rho b h} + a_1 \omega_j^2} \quad (1)$$

donde ω_j es la frecuencia de resonancia del modo *j*, ρ la densidad del material, a_1 el coeficiente de amortiguación interno, a_0 el coeficiente de amortiguación con el medio; *b* y *h* son la anchura y el grosor de la micropalanca M. Consecuentemente, los modos superiores magnificarán la respuesta de la micropalanca a las interacciones, por lo que serán más sensibles tanto para medir propiedades topográficas como para obtener información sobre las propiedades mecánicas y composicionales de la superficie. Sin embargo, los modos superiores presentan amplitudes muy pequeñas en comparación con el modo fundamental. Tal como se ha apuntado arriba aquí se propone la excitación simultánea de varios modos de oscilación de la micropalanca M, que podrán ser dos, tres, cuatro, etcétera, aunque el ejemplo de realización preferida es el comentado caso bi-modal, es decir el de excitar dos modos naturales de vibración.

La viabilidad de la invención está fundamentada en el análisis numérico del comportamiento dinámico de un microscopio de fuerzas, labor que se ha realizado a lo largo de varios años en el laboratorio de Fuerzas y Túnel del CSIC (R. García, A. San Paulo, *Phys. Rev.* 8 60, 4961 (1999), A. San Paulo, R. García, *Phys Rev. B* 64, 193411 (2001), T.R. Rodríguez, R. García, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1646 (2002); T.R. Rodríguez, R. García, *Appl. Phys. Lett.* 82, 449 (2004)).

Primeramente se considera a la micropalanca como un sistema continuo $w(x, t)$ que es excitado externamente y que interacciona con la muestra a través de una interacción de largo alcance (fuerzas de van der Waals) y de corto alcance descritas mediante un modelo JKR, en esas condiciones la ecuación de movimiento es:

$$\frac{EI}{L^4} \frac{\partial^4}{\partial x^4} [w(x, t)] + a_1 \frac{\partial w(x, t)}{\partial t} + b h \rho \frac{\partial^2}{\partial x^2} w(x, t) = F_{exc} + F_{med} + F_{ts} \quad (2)$$

donde *E* es el modulo de Young, *I* el momento de inercia, que forma la micropalanca y *L* la longitud. F_{exc} , F_{med} y F_{ts} son respectivamente la fuerza de excitación, de rozamiento con el medio y de interacción por unidad de longitud.

En la presente memoria descriptiva se han dado en denominar las vías de comunicación con la muestra que permiten el análisis por separado de las amplitudes y las fases de las oscilaciones producidas en la micropalanca M, como canales de comunicación con la muestra, existiendo físicamente dichos canales para algunos ejemplos de realización del microscopio propuesto por el segundo aspecto de la presente invención, tal y como se describirá a continuación.

Los diferentes canales surgen de forma natural al considerar la micropalanca M de un AFM como un sistema mecánico que contiene muchos auto-modos de vibración. La excitación del primer modo y el carácter no lineal de la interacción generan la excitación de armónicos superiores del primer modo, sin embargo, se ha demostrado que la amplitud de estas componentes en condiciones experimentales relevantes es de aproximadamente cuatro órdenes de magnitud más pequeñas que la fundamental, con lo cual se hace muy difícil su uso experimental (*T.R. Rodríguez, R. García, Appl. Phys. Lett. 80, 1646 (2002)*). Para superar esta limitación en esta invención se propone la excitación simultánea de los dos modos de oscilación, con ello se persigue establecer una relación entre las amplitudes del modo de frecuencia más baja y el modo superior de aproximadamente 1-10%. El primer modo de frecuencia inferior se reserva para adquirir una imagen topográfica mientras que el modo superior se reserva para obtener información de las propiedades mecánicas o químicas del material. La excitación *bi-modal* se realiza preferentemente de manera que no existiesen interferencias entre ambas señales.

Para que los modos distintos del fundamental tengan una componente aceptable, la invención propone la excitación simultánea de varios modos de la micropalanca M de la forma siguiente:

$$F_{\text{exc}}(x, t) = \sum_i^n F_i \cos \omega_i t \quad (3)$$

donde F_i y ω_i representan la fuerza de excitación y frecuencia del modo de la micropalanca. Como consecuencia de esa excitación anterior se generarán $2n$ canales de comunicación con la muestra. Por cada modo se disponen de dos canales, uno de la amplitud A y el otro por las fases ϕ . Por brevedad y para demostrar el concepto de funcionamiento multimodal se expondrá el caso bi-modal.

El esquema general del funcionamiento bi-modal será el siguiente. La amplitud A_i del modo inferior i se empleará para formar una primera imagen de la topografía de la muestra a analizar mientras que las señales correspondientes al modo superior A_j y ϕ_j se emplearán preferentemente para proporcionar información sobre las propiedades físicas y/o químicas del material (en el caso de la fase) aunque también es posible su utilización para completar la caracterización topográfica (en el caso de la amplitud). La excitación bi-modal es como sigue:

$$F_{\text{exc}}(x, t) = F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t \quad (4)$$

donde ω_i y ω_j son las frecuencias de dos modos normales de la micropalanca que cumplen la condición $j > i$. De esta forma la amplitud de los modos superiores ya no está simplemente controlada por la excitación debida a los armónicos del a modo fundamental, como sucede en un microscopio de fuerzas (dinámico) convencional, sino debido a una fuerza que puede ser controlada por el observador.

Las simulaciones numéricas que se presentan a continuación ilustran la viabilidad del concepto de funcionamiento bi-modal de un AFM, donde $i=1$ y $j=2$.

Para ello se demuestra:

(1) La habilidad del canal asociado al modo fundamental A_1 para efectuar medidas topográficas.

(2) La habilidad del modo $j=2$ para distinguir cambios en las propiedades del material, y

(3) la sensibilidad a los cambios composicionales depende del modo, no de utilizar la fase como parámetro de medida.

En la Figura 1 se muestra que la componente de amplitud A_2 del modo 2, en la amplitud total es inferior al 10% en casi todo el rango experimental.

La Figura 2 muestra como la fase del primer modo ϕ_1 no es sensible al cambio de las propiedades del material, en este caso particular simulado mediante cambios en la constante de Hamacker, ya que en la gráfica representada en la Figura 1 se muestra la variación de dicha fase ϕ_1 para distintos materiales cuyas constantes de Hamacker van desde $H=4.7 \times 10^{-20}$ J a $H=9 \times 10^{-20}$ J, y como se observa en dicha Figura 1 no se producen cambios en la fase ϕ_1 (aunque solamente puede observarse una curva en realidad hay varias curvas iguales superpuestas, cada una representativa de un material distinto).

Todo lo contrario a lo que sucede cuando se representa la fase ϕ_2 del modo 2, tal como puede apreciarse en la Figura 3, que representa el mismo ejemplo de realización de la Figura 2, para los mismos materiales, que en este caso producen unas curvas de fase ϕ_2 vs amplitud total o de trabajo, que son todas ellas diferentes entre sí, lo cual da una idea de la idoneidad del análisis de la variación de la fase ϕ_2 en el modo 2 para averiguar la composición de una muestra.

Los resultados que se presentan en las Figuras 1 y 2 han sido obtenidos con los siguientes parámetros L, b, h, E, R y ρ para 225 μm , 40 μm , 1.8 μm , 170 GPa, 20 nm y 2320 kg/m², respectivamente, donde R corresponde al radio de

ES 2 264 647 B1

la punta de la micropalanca M, y para unos valores de $f_1=48.9$ kHz, $k_1=0.9$ N/m, $A_1=17.4$ nm, $Q_1=255$ y $F_1=60$ pN; $f_2=306.6$ kHz, $k_2=35.22$ N/m, $A_2=0.92$ nm, $Q_2=1001.4$ y $F_2=20$ pN.

Tal como se ha apuntado arriba en la Figura 1 se muestra que la amplitud del modo superior, o modo 2, se encuentra entre el 5-10% del valor del modo fundamental. Esta diferencia permitirá que el modo A1 pueda transportar la señal topográfica mientras la señal del modo superior es lo suficientemente elevada (en el caso ilustrado entre 0,4 y 1 nm) como para ser fácilmente detectable con los sistemas de microscopía de fuerzas actuales (<0.1 nm).

Como también se ha apuntado arriba en la Figura 2 se muestra una simulación teórica donde se estudia la dependencia del cambio de fase del modo fundamental ϕ_1 (es decir para $i=1$) para materiales de distintas constantes de Hamaker (desde 4.7×10^{-20} J hasta 17.2×10^{-20} J), que corresponden a diversas interfases (agua, óxido de silicio, mica, óxido de hierro y metales). Todas las curvas coinciden. Es decir, la fase del modo fundamental ϕ_1 cuando se representa frente a la amplitud no depende del material.

La Figura 3 muestra la dependencia de la fase del modo dos ϕ_2 respecto a la amplitud de trabajo para distintos materiales. Se observa una fuerte dependencia con el material, lo que como ya se ha explicado anteriormente convierte a la variación de la fase en el modo dos ϕ_2 en idónea para averiguar la composición de una muestra.

Igualmente interesante es la sensibilidad del desfase del segundo modo ω_2 para detectar cambios de composición debido a pequeñísimas variaciones de fuerzas (~ 1 pN). Por ejemplo, en la Fig. 4 se muestra cómo desfases de 0.2° (la sensibilidad actual en medidas de fase es de 0.01°) implican a su vez cambio de fuerzas de varios pN. Esta sensibilidad es aproximadamente entre uno y dos órdenes de magnitud más sensible que los microscopios de fuerzas existentes en la actualidad.

Tras haber demostrado mediante las explicaciones y los resultados expuestos en las Figs. 1 a 4 la conveniencia de analizar, para averiguar la topografía de una muestra, la variación de amplitud del primer modo A_1 , o genéricamente de un modo natural de vibración i de la micropalanca M, es decir A_i y la conveniencia de analizar, para averiguar la composición de una muestra, la variación, de fase del segundo modo ϕ_2 , o genéricamente de un modo natural de vibración j de la micropalanca M de frecuencia superior a dicho modo i , es decir ϕ_2 , se procede a continuación, con ayuda de las Figs. 5 y 6, a explicar unos ejemplos de realización del método y el microscopio propuestos, también representativos de una excitación bi-modal, aunque perfectamente extrapolables a excitaciones de más de dos modos.

En dichas Figuras 5 y 6 se ha representado la señal de excitación del primer modo como $F_i \cos \omega_i t$, y la del modo adicional, o segundo modo, como $F_j \cos \omega_j t$, siendo $j > i$.

Tal como se ha explicado anteriormente para un ejemplo de realización preferida (que es el que se encuentra ilustrado por las Figuras 5 y 6) el método propuesto comprende realizar ambas excitaciones mediante una única señal de excitación $F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$ compuesta por la suma de dichas dos señales de excitación $F_i \cos \omega_i t$ y $F_j \cos \omega_j t$, y, tal y como se indica mediante una flecha en la Figura 5, aplicada a la micropalanca M.

En respuesta a dicha señal de excitación compuesta $F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$, se obtiene mediante el método propuesto, una señal de salida compuesta $A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$, cuya forma de onda se encuentra ilustrada en la Figura 5.

El método propuesto comprende también descomponer dicha señal de salida compuesta $A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$, representativa de la respuesta de la micropalanca M (en general de su punta) a dicha señal de excitación compuesta $F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$, separando las partes de la señal que corresponden a la respuesta frente a cada una de dichas excitaciones, que son al menos dos, las cuales son posteriormente sometidas a al menos los mencionados análisis de variación de su amplitud y/o fase, siendo dichas partes ilustradas también en la Figura 5 mediante sendas formas de onda $A_i \cos(\omega_i t - \phi_i)$ y $A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$, utilizándose, como también se muestra de manera esquemática en la Fig. 5, la primera para analizar la topología de la muestra y la segunda para analizar la composición de la misma mediante una correspondiente espectroscopia de fase.

La presente invención también concierne, en un segundo aspecto, a un microscopio de fuerzas atómicas, algunos de cuyos elementos se encuentran ilustrados a nivel esquemático en las Figuras 5 y 6, y es del tipo que comprende una serie de elementos en sí ya conocidos, que son:

- una micropalanca M a disponer sobre una muestra,

- una unidad de barrido asociada a dicha micropalanca M y adaptada para realizar un barrido con dicha micropalanca M sobre dicha muestra o parte de la misma,

- una unidad de excitación adaptada para excitar dicha micropalanca M con una señal excitación $F_i \cos \omega_i t$ de frecuencia sustancialmente igual a la de un modo natural de vibración de dicha micropalanca M, siendo dicha excitación representativa de una fuerza de excitación,

- una unidad de detección de fuerzas asociada a dicha unidad de excitación para al menos detectar las fuerzas aplicadas a y/o generadas en dicha micropalanca M,

- una unidad de detección adaptada para detectar al menos una señal de salida $A_i \cos(\omega_i t - \phi_i)$ representativa de la respuesta de dicha micropalanca M a dicha excitación, para monitorizar la variación de la amplitud A_i de oscilación de dicha señal de salida $A_i \cos(\omega_i t - \phi_i)$, al realizar dicho barrido, para obtener información topográfica de dicha muestra,

5 - una unidad de conversión y procesamiento de imágenes adaptada para al menos transformar dichas variaciones de la amplitud A_i de oscilación de dicha señal de salida $A_i \cos(\omega_i t - \phi_i)$ en una representación topográfica de la muestra, y

10 - una unidad de control en comunicación con el resto de unidades de dicho microscopio para al menos controlar su funcionamiento.

A diferencia de los microscopios convencionales para el microscopio propuesto por el segundo aspecto de la presente invención está adaptado para excitar adicionalmente y de manera simultánea dicha micropalanca M con otra señal de excitación $F_j \cos \omega_j t$ de frecuencia sustancialmente igual a la de otro modo natural de vibración de dicha micropalanca M, siendo dicha excitación representativa de otra fuerza de excitación, y para detectar una señal de salida adicional $A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$ representativa de la respuesta de dicha micropalanca M a dicha excitación adicional, para monitorizar la variación de la fase ϕ_j de dicha señal de salida adicional $A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$, al realizar dicho barrido, para obtener información composicional de dicha muestra.

20 Para un ejemplo de realización dicha excitación adicional es llevada a cabo por dicha unidad de excitación, para lo cual está adaptada, y dicha detección de dicha señal de salida adicional $A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$ y la correspondiente monitorización de la variación de su fase ϕ_j es llevada a cabo por dicha unidad de detección, para lo cual está adaptada.

25 Para otro ejemplo de realización la excitación adicional es llevada a cabo por una unidad de excitación adicional, y la detección de $A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$ y la posterior monitorización de la variación de su fase es llevada a cabo por una unidad de detección adicional, formando, ambas unidades, parte de un módulo de control bimodal comprendido en dicho microscopio o externo al mismo, pero en ambos casos conectable a al menos dicha unidad de control del microscopio.

30 Este último ejemplo de realización se encuentra ilustrado en la Figura 6, estando dicho módulo de control bi-modal indicado como unidad de control bi-modal, y la parte del microscopio a la que se encuentra conectada como unidad de control AFM, la cual comprende al menos la mencionada arriba unidad de control en comunicación con el resto de unidades del microscopio.

35 Ya sea dicha unidad de excitación o dicha unidad de excitación adicional, en función del ejemplo de realización, ésta está adaptada para excitar dichos dos modos naturales de vibración de la micropalanca M mediante un única señal de excitación $F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$ compuesta por la suma de dichas dos señales de excitación $F_i \cos \omega_i t$, $F_j \cos \omega_j t$ de frecuencias sustancialmente iguales a las de dichos dos modos naturales de vibración de la micropalanca M (o de otras frecuencias adecuadas para excitar a la misma en dichos dos modos de vibración) tal y como se muestra en las Figuras 40 5 y 6.

Ya sea dicha unidad de detección o dicha unidad de detección adicional, en función del ejemplo de realización, ésta está adaptada para detectar la mencionada señal de salida $A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$ representativa de la respuesta de dicha micropalanca M a dicha excitación (generalmente en su punta) mediante dicha señal de excitación compuesta 45 $F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$.

El microscopio propuesto, y en concreto dicha unidad de detección o dicha unidad de detección adicional, en función del ejemplo de realización, está adaptado para descomponer en cuatro canales la información comprendida en dicha señal de salida $A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$ representativa de la respuesta de dicha micropalanca M a dicha excitación mediante dicha señal de excitación compuesta $F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$: dos canales con información referente a la amplitud A_i , A_j de oscilación de dicha señal de salida $A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$ para dichas dos frecuencias de excitación y dos canales referentes a la fase ϕ_i , ϕ_j de dicha señal de salida $A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$ para dichas dos frecuencias de excitación.

55 Dicha unidad de detección o dicha unidad de detección adicional, en función del ejemplo de realización, está también adaptada para enviar dicha información contenida en dichos cuatro canales A_i , A_j , ϕ_i , ϕ_j a dicha unidad de control.

60 Para el mencionado ejemplo de realización ilustrado por la Figura 6 el bloque indicado como unidad de control AFM dispone de una salida y cuatro entradas, para comunicarse con el segundo bloque ilustrado e indicado como unidad de control bi-modal (también representado en la Figura 4), el cual dispone de sendos convertidores analógico-digital ADC y digital-analógico DAC para comunicarse bidireccionalmente con la llamada unidad de control AFM y con la micropalanca M, respectivamente.

65 A través de dichas cuatro entradas la unidad de control AFM recibe la información contenida en dichos cuatro canales A_i , A_j , ϕ_i , ϕ_j desde la unidad de control bi-modal, para realizar su posterior análisis ella misma o a enviarla a la unidad encargada de llevarlo a cabo.

ES 2 264 647 B1

Para el mismo ejemplo de realización ilustrado por la Figura 6, la unidad de excitación adicional está adaptada para:

- recibir dicha señal de excitación $F_i \cos \omega_i t$ de dicha unidad de control del microscopio (tal como se ilustra en la Figura 6), o generarla,

- generar dicha señal de excitación adicional $F_j \cos \omega_j t$, y

- sumar ambas señales de excitación para generar una señal de excitación compuesta $F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$ y excitar a la micropalanca M con dicha señal compuesta $F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$.

Resaltar tras la explicación anterior de diferentes ejemplos de realización del microscopio propuesto por el segundo aspecto de la presente invención que éste es apto para ser utilizado según el método propuesto por el primer aspecto de la presente invención.

Un experto en la materia podría introducir cambios y modificaciones en los ejemplos de realización descritos sin salirse del alcance de la invención según está definido en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Método de utilización de un microscopio de fuerzas atómicas mediante la modulación de amplitud, del tipo que comprende excitar un modo natural de vibración de una micropalanca (M) de dicho microscopio, dispuesta sobre una muestra a examinar, y analizar al menos la variación de la amplitud (A_i) de oscilación de una señal de salida ($A_i \cos(\omega_i t - \phi_i)$) representativa de la respuesta de dicha micropalanca (M) a dicha excitación, para obtener información topográfica de dicha muestra, **caracterizado** porque comprende excitar adicionalmente al menos otro modo natural de vibración de dicha micropalanca (M) y analizar al menos la variación de la fase (ϕ_j) de una señal de salida $A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$ representativa de la respuesta de dicha micropalanca (M) a dicha excitación adicional, para obtener información composicional de dicha muestra.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha excitación adicional utilizada para obtener dicha información composicional de dicha muestra se lleva a cabo mediante una señal de excitación $F_j \cos \omega_j t$ de una frecuencia superior a la frecuencia de una señal de excitación ($F_i \cos \omega_i t$) utilizada para obtener dicha información topográfica.

3. Método según la reivindicación 2, **caracterizado** porque dichos modos naturales corresponden a los dos primeros modos naturales de dicha micropalanca (M).

4. Método según la reivindicación 2, **caracterizado** porque dichos modos naturales corresponden a cualquier par de modos naturales de vibración de la micropalanca (M), consecutivos o no consecutivos.

5. Método según la reivindicación 2, **caracterizado** porque comprende realizar al menos una tercera excitación consistente en excitar otro modo natural de vibración de dicha micropalanca (M) y analizar la variación de la amplitud y/o la fase de una señal de salida representativa de la respuesta de dicha micropalanca (M) a dicha tercera excitación para obtener información topográfica y/o composicional de dicha muestra.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende realizar al menos dos de dichas excitaciones de dichos modos naturales de vibración de la micropalanca (M) de manera simultánea.

7. Método según la reivindicación 6 cuando depende de la 2, **caracterizado** porque comprende realizar dichas excitaciones, que son al menos dos, de dichos modos naturales de vibración de la micropalanca (M) mediante una única señal de excitación ($F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$) compuesta por la suma de dichas dos señales de excitación ($F_i \cos \omega_i t$, $F_j \cos \omega_j t$).

8. Método según la reivindicación 7, **caracterizado** porque comprende descomponer una señal de salida ($A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$) representativa de la respuesta de dicha micropalanca (M) a dicha excitación mediante dicha señal de excitación compuesta ($F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$), separando las partes de la señal que corresponden a la respuesta frente a cada una de dicha excitaciones, que son al menos dos, las cuales son posteriormente sometidas a al menos los mencionados análisis de variación de su amplitud y/o fase.

9. Microscopio de fuerzas atómicas del tipo que comprende al menos:

- una micropalanca (M) a disponer sobre una muestra,
- una unidad de barrido asociada a dicha micropalanca (M) y adaptada para realizar un barrido con dicha micropalanca (M) sobre dicha muestra o parte de la misma,
- una unidad de excitación adaptada para excitar dicha micropalanca (M) con una señal excitación ($F_i \cos \omega_i t$) de frecuencia sustancialmente igual a la de un modo natural de vibración de dicha micropalanca (M), siendo dicha excitación representativa de una fuerza de excitación,
- una unidad de detección de fuerzas asociada a dicha unidad de excitación para al menos detectar las fuerzas aplicadas a y/o generadas en dicha micropalanca (M),
- una unidad de detección adaptada para detectar al menos una señal de salida ($A_i \cos(\omega_i t - \phi_i)$) representativa de la respuesta de dicha micropalanca (M) a dicha excitación, para monitorizar la variación de la amplitud (A_i) de oscilación de dicha señal de salida ($A_i \cos(\omega_i t - \phi_i)$), al realizar dicho barrido, para obtener información topográfica de dicha muestra,
- una unidad de conversión y procesamiento de imágenes adaptada para al menos transformar dichas variaciones de la amplitud (A_i) de oscilación de dicha señal de salida ($A_i \cos(\omega_i t - \phi_i)$) en una representación topográfica de la muestra, y
- una unidad de control en comunicación con el resto de unidades de dicho microscopio para al menos controlar su funcionamiento,

- estando dicho microscopio **caracterizado** porque dicha unidad de excitación, o una unidad de excitación adicional, está adaptada para excitar adicionalmente y de manera simultánea dicha micropalanca (M) con al menos otra señal de excitación ($F_i \cos \omega_i t$) de frecuencia sustancialmente igual a la de otro modo natural de vibración de dicha micropalanca (M), siendo dicha excitación representativa de otra fuerza de excitación, y porque dicha unidad de detección, o una
- 5 unidad de detección adicional, está adaptada para detectar una señal de salida adicional $A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$ representativa de la respuesta de dicha micropalanca (M) a dicha excitación adicional, para monitorizar la variación de la fase (ϕ_j) de dicha señal de salida adicional $A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$, al realizar dicho barrido, para obtener información composicional de dicha muestra.
- 10 10. Microscopio según la reivindicación 9, **caracterizado** porque dicha unidad de excitación está adaptada para excitar dichos dos modos naturales de vibración de la micropalanca (M) mediante una única señal de excitación ($F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$) compuesta por la suma de dichas dos señales de excitación ($F_i \cos \omega_i t$, $F_j \cos \omega_j t$) de frecuencias sustancialmente iguales a las de dichos dos modos naturales de vibración de la micropalanca (M).
- 15 11. Microscopio según la reivindicación 10, **caracterizado** porque dicha unidad de detección está adaptada para detectar una señal de salida ($A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + (A_j \cos(\omega_j t - \phi_j))$) representativa de la respuesta de dicha micropalanca (M) a dicha excitación mediante dicha señal de excitación compuesta ($F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$).
- 20 12. Microscopio según la reivindicación 11, **caracterizado** porque dicha unidad de detección está adaptada para descomponer en cuatro canales la información comprendida en dicha señal de salida ($(A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + (A_j \cos(\omega_j t - \phi_j))$) representativa de la respuesta de dicha micropalanca (M) a dicha excitación mediante dicha señal de excitación compuesta ($F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$): dos canales con información referente a la amplitud (A_i , A_j) de oscilación de dicha señal de salida ($A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + (A_j \cos(\omega_j t - \phi_j))$) para dichas dos frecuencias de excitación y dos canales referentes a la fase (ϕ_i , ϕ_j) de dicha señal de salida ($A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + (A_j \cos(\omega_j t - \phi_j))$) para dichas dos frecuencias de excitación.
- 25 13. Microscopio según la reivindicación 12, **caracterizado** porque dicha unidad de detección está adaptada para enviar dicha información (A_i , A_j , ϕ_i , ϕ_j) contenida en dichos cuatro canales a dicha unidad de control.
- 30 14. Microscopio según la reivindicación 9, **caracterizado** porque dicha unidad de excitación adicional y dicha unidad de detección adicional son las encargadas de realizar, respectivamente, dicha excitación adicional y dicha detección de dicha señal de salida adicional $A_j \cos(\omega_j t - \phi_j)$ y dicha monitorización de la variación de su fase (ϕ_j), y forman, ambas unidades, parte de un módulo de control bi-modal comprendido en dicho microscopio o externo al mismo, pero en ambos casos conectable a al menos dicha unidad de control del microscopio.
- 35 15. Microscopio según la reivindicación 14, **caracterizado** porque:
- dicha unidad de excitación adicional está adaptada para:
- recibir dicha señal de excitación ($F_i \cos \omega_i t$) de dicha unidad de control del microscopio, o generarla,
 - generar al menos dicha señal de excitación adicional ($F_j \cos \omega_j t$), y
 - sumar ambas señales de excitación para generar una señal de excitación compuesta ($F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$) y excitar a la micropalanca (M) con dicha señal compuesta ($F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$),
- 45 y porque dicha unidad de detección adicional está adaptada para detectar una señal de salida ($A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + (A_j \cos(\omega_j t - \phi_j))$) representativa de la respuesta de dicha micropalanca (M) a dicha excitación mediante dicha señal de excitación compuesta ($F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$).
- 50 16. Microscopio según la reivindicación 15, **caracterizado** porque dicha unidad de detección adicional está adaptada para:
- descomponer en cuatro canales la información comprendida en dicha señal de salida ($A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + (A_j \cos(\omega_j t - \phi_j))$) representativa de la respuesta de dicha micropalanca (M) a dicha excitación mediante dicha señal de excitación compuesta ($F_i \cos \omega_i t + F_j \cos \omega_j t$): dos canales con información referente a la amplitud (A_i , A_j) de oscilación de dicha señal de salida ($A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + (A_j \cos(\omega_j t - \phi_j))$) para dichas dos frecuencias de excitación y dos canales referentes a la fase (ϕ_i , ϕ_j) de dicha señal de salida ($A_i \cos(\omega_i t - \phi_i) + (A_j \cos(\omega_j t - \phi_j))$) para dichas dos frecuencias de excitación, y para
 - enviar dicha información (A_i , A_j , ϕ_i , ϕ_j) contenida en dichos cuatro canales a dicha unidad de control de dicho
- 60 microscopio.

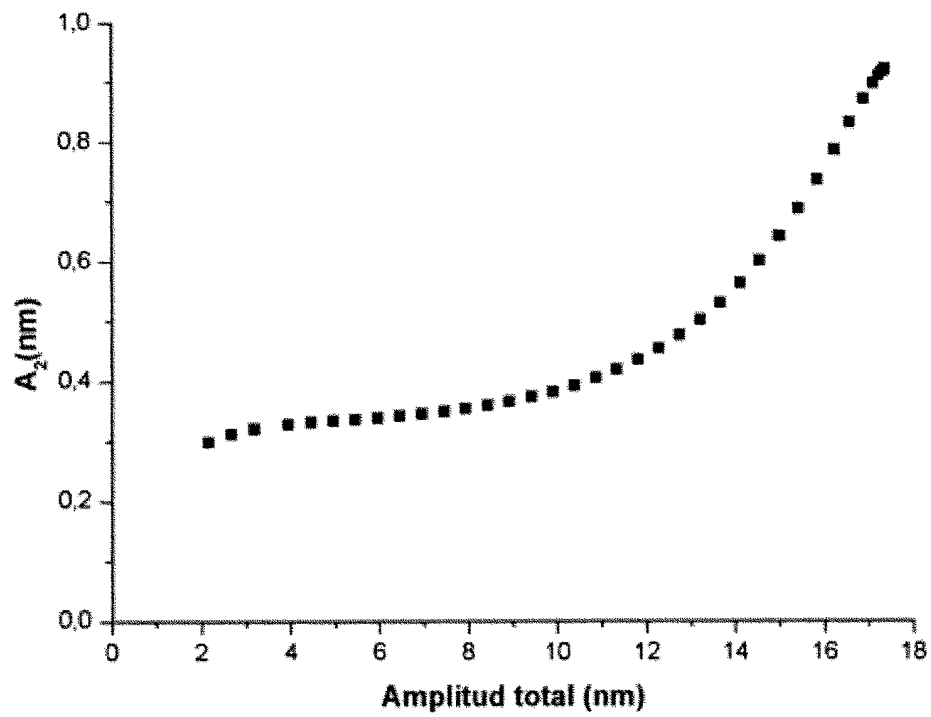


Figura 1

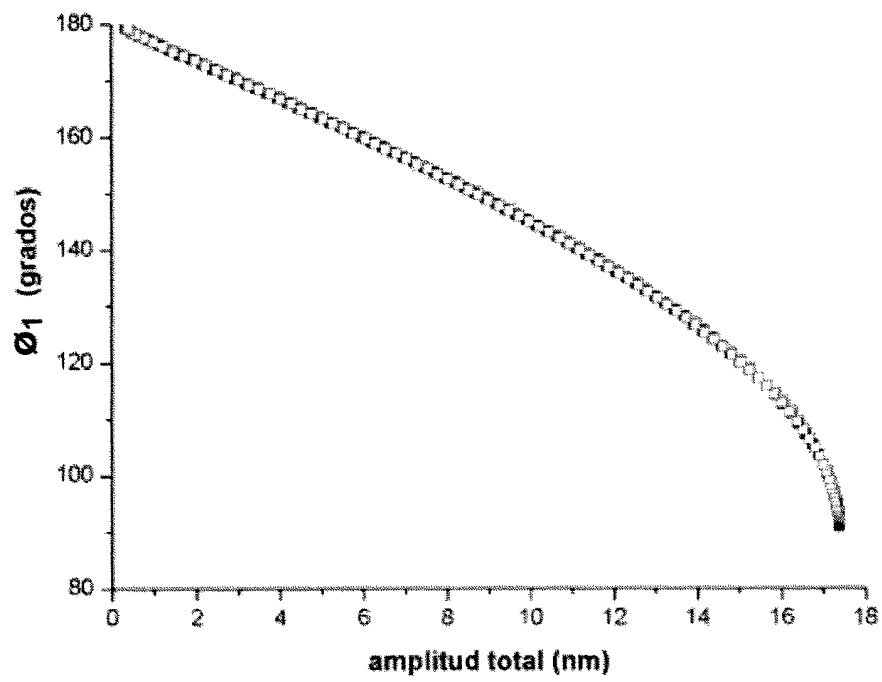


Figura 2

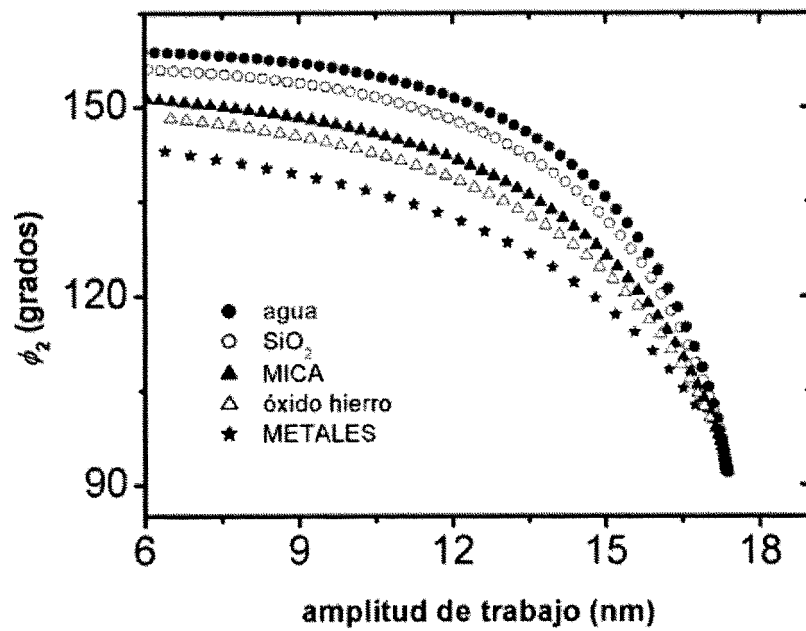


Figura 3

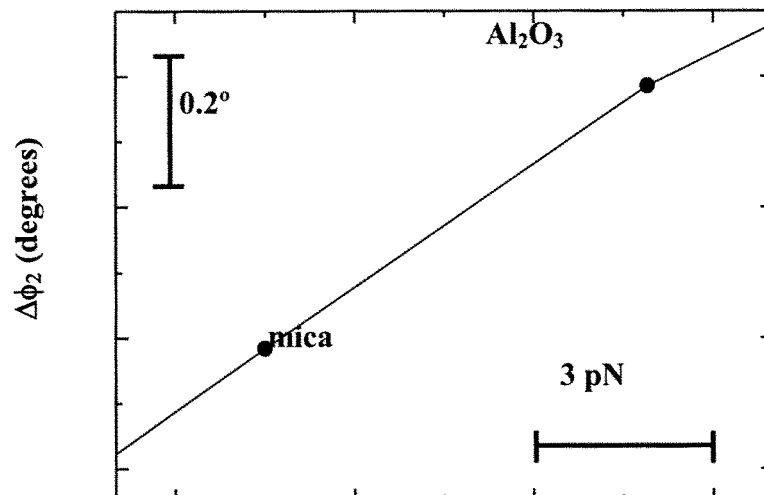


Figura 4

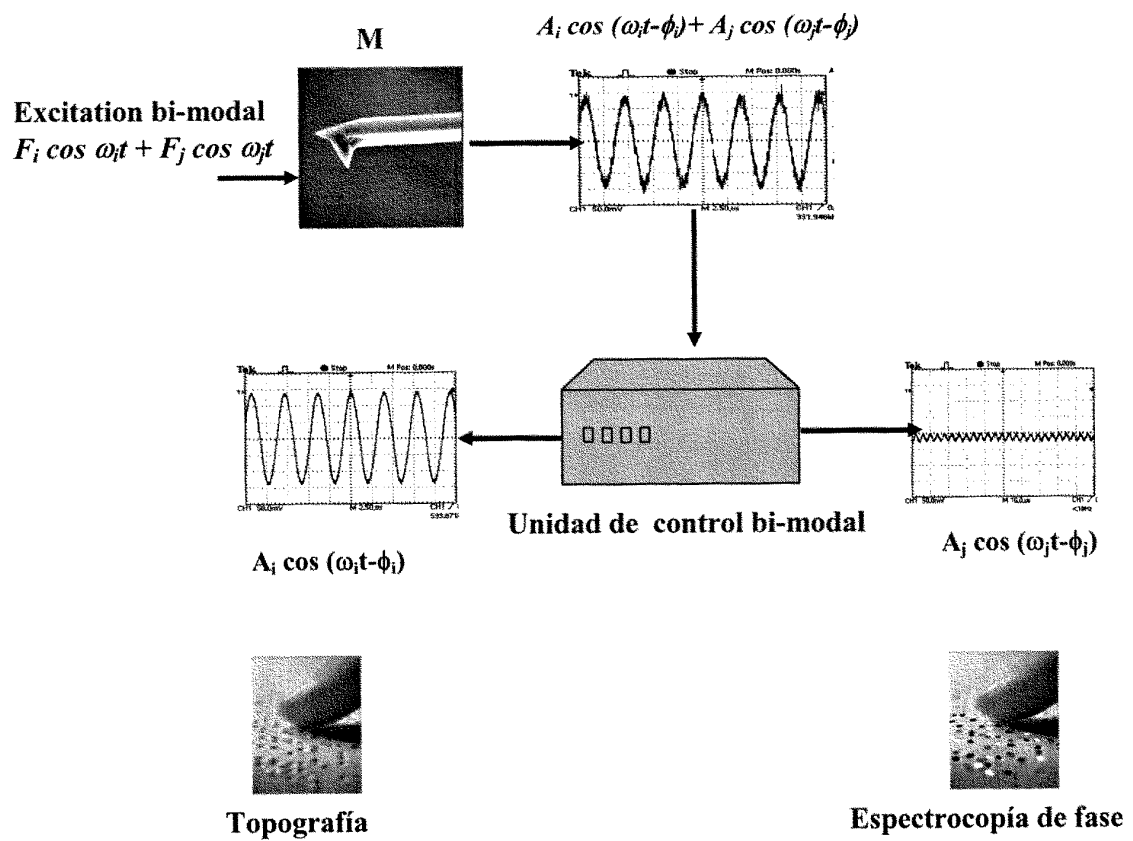


Figura 5

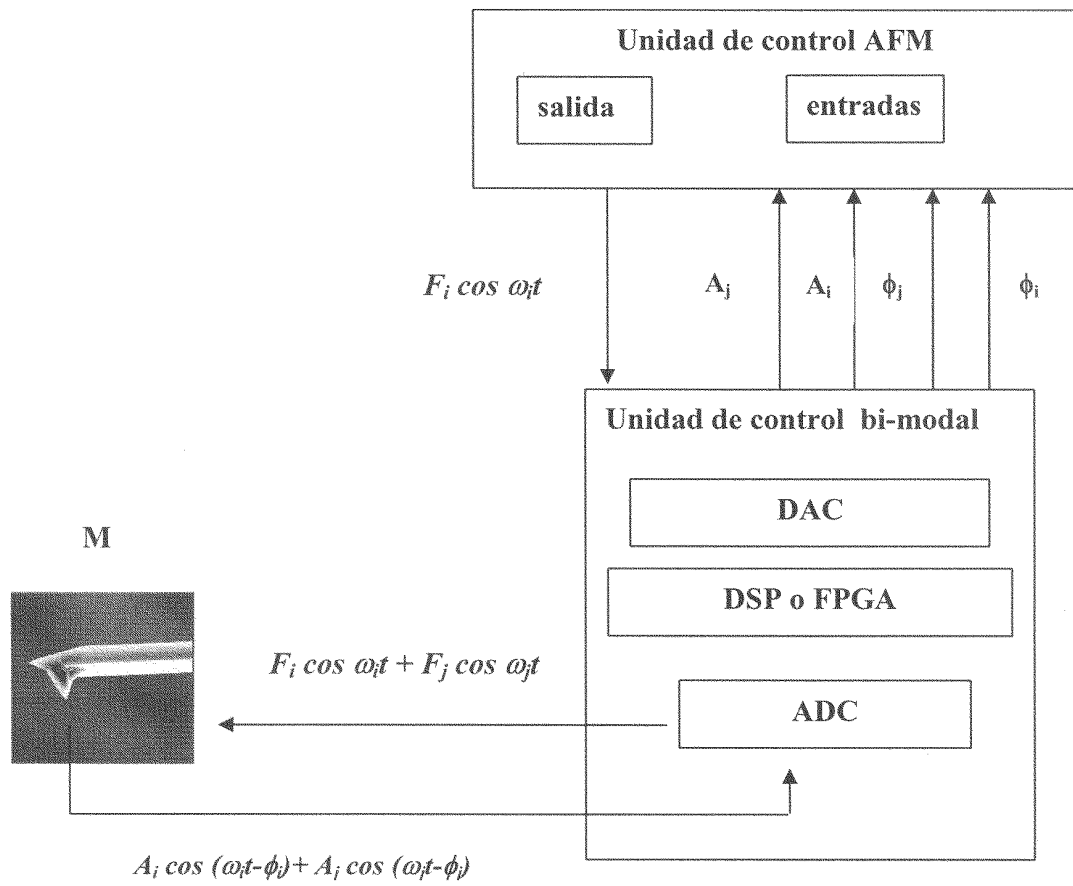


Figura 6



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 264 647

⑫ Nº de solicitud: 200501555

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 24.06.2005

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: G01N 13/16 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	JP 2004294218 A (KANSAI TLO KK) 21.10.2004, todo el documento.	1-16
A	V. N. KONOPSKY: "Operation of scanning plasmon near-field microscope with gold and silver tips in tapping mode: demonstration of subtip resolution", OPTICS COMMUNICATIONS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM, NL, 01.11.2000, páginas 83-93.	1-16
A	V. N. KONOPSKY; K. E. KOUYANOV & N. N. NOVIKOVA: "Investigation of the interference of surface plasmons on rough silver surface by scanning plasmon near-field microscope", ULTRAMICROSCOPY, ELSEVIER, NL, julio de 2001, páginas 127-138.	1-16
A	J. SCHIENER; S. WITT; M. STARK & R. GUCKENBERGER: "Stabilized atomic force microscopy imaging in liquids using second harmonic of cantilever motion for setpoint control", REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, Vol. 75, Nº 8, agosto de 2004, página 2564-2568.	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

26.06.2006

Examinador

O. González Peñalba

Página

1/1